

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# ⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 40 35 927 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
C01B 3/02  
C01B 31/02

DE 40 35 927 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 40 35 927.1  
⑯ Anmeldetag: 12. 11. 90  
⑯ Offenlegungstag: 14. 5. 92

⑯ Anmelder:

Battelle-Institut eV, 6000 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Marinescu-Pasoi, Lucian, Dr.; Sandstede, Gerd, Dr.,  
6000 Frankfurt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen unter Erzeugung von Wasserstoff bei deren thermischer Spaltung, wobei die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe und trockenen Biomassen unter Luftausschluß durchgeführt wird und die zur Spaltung erforderliche Energie wahlweise durch Verbrennung eines Teils des bei der Spaltung entstehenden Wasserstoffs, Energiezufuhr aus einem Hochtemperaturkernelektor, Zufuhr solartechnisch erzeugter Energie, Zufuhr von CO<sub>2</sub>-neutral erzeugter Biomassenenergie und Zufuhr von CO<sub>2</sub>-frei erzeugter elektrischer Energie erfolgt und der entstehende bzw. übrige Wasserstoff insbesondere energetisch genutzt wird und der entstehende Kohlenstoff für eine nichtenergetische Nutzung bereitgestellt oder gespeichert wird. Es sind vielfältige stationäre und auch mobile Vorrichtungen auf dieser Grundlage realisierbar, wobei u. a. eine mobile Vorrichtung mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff enthaltenden Tank möglich ist, die einem Motor bzw. einer Brennstoffzelle den bei der thermischen Spaltung entstehenden Wasserstoff zuführt, von dem ein Teil für die zur Spaltung erforderliche Energie vorzugsweise katalytisch oder katalytisch unterstützt verbrannt wird.

DE 40 35 927 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zur umweltfreundlichen Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen insbesondere unter Verwendung des bei deren thermischer Spaltung entstehenden Wasserstoffs.

Es sind bereits die unterschiedlichsten Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung von Wasserstoff vorgeschlagen worden, der u. a. als besonders umweltfreundlicher Kraft- bzw. Brennstoff an zunehmender Bedeutung gewinnt, da bei seiner Verbrennung mit dem Verbrennungsprodukt Wasser kein CO<sub>2</sub> erzeugt wird, welches eines der Spurengase darstellt, die für den sogenannten Treibhauseffekt mitverantwortlich gemacht werden und deren Emission daher soweit wie möglich zu reduzieren ist.

Um Wasserstoff in Kraftfahrzeugen als Benzinersatz bereitzustellen, wurden eine Reihe von Verfahren und Systemen vorgeschlagen und untersucht. Dazu gehört die Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff in Dewargefäßen, wodurch sich naturgemäß handhabungs-technische Probleme ergeben. Synthetische Kraftstoffe wie Methanol bieten in dieser Hinsicht zwar Vorteile, führen jedoch wieder zu schlechteren Emissionswerten. Die alternative Lösung der Wasserstoffspeicherung in Hybridspeichern, beinhaltet kostenaufwendige und sehr schwere Speichersysteme. (Eine Übersicht solcher Systeme findet sich in dem Kapitel "Der Einsatz von Wasserstoff im Transportsektor", in Elektrizitätsverwertung, Jg. 50, 1975, Nr. 6, Seiten 225, 226.)

Die derzeitige Produktion von Wasserstoff zu etwa 90% von fossilen Rohstoffen aller Art aus. Die unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffe sind durch drei Verfahrensprinzipien in Wasserstoff umsetzbar:

1. Dampfreformierung, d. h. endotherme katalytische Umsetzung mit Wasser,
2. Partielle Oxidation, d. h. exotherme bzw. auto-therme Umsetzung mit Sauerstoff, und
3. Pyrolyse, d. h. endotherme Spaltung der Kohlenwasserstoffe.

Auf den Seiten 95 bis 105 der Dechema-Monographien Band 106, VCH-Verlagsgesellschaft 1986, wird hierzu Stellung genommen. Die Pyrolyseverfahren dienen im allgemeinen zur Herstellung von Ruß und Koks, wobei jedoch Wasserstoff auch in recht erheblichen Mengen als Nebenprodukt anfallen kann, weshalb bereits in Betracht gezogen wurde, dieses Verfahren zur Wasserstofferzeugung heranzuziehen. Die bekannten Verfahren sind jedoch nicht umweltfreundlich, da sie auf einer Verbrennung der Kohlenwasserstoffe beruhen, bei der CO<sub>2</sub> entsteht. Bei der Rußherzeugung wird batchweise gearbeitet (z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14, Seiten 636 bis 643). Es werden zunächst Erdgas bzw. Methan mit einem Luftgemisch verbrannt, wobei im Rußreaktor etwa 1400°C erreicht werden. Anschließend wird die Luftzufuhr abgeschaltet und es findet der endotherme Spaltprozeß statt. Wird ein Teil des hierbei entstehenden Wasserstoffs abgezweigt und zurückgeleitet, so können feinere Rüße erzeugt werden. Durch Katalysatoren und Zirkulation von nicht gespaltenem noch etwa 800°C heißen Methan und durch Wärmeaustauscher, die dafür sorgen, daß das dem Reaktor zugeführte, zum Teil zu verbrennende Methan bereits eine erhöhte Temperatur

aufweist, ist es möglich, vom batchweisen zum kontinuierlichen Prozeß überzugehen. Somit hätte man zwar ein System zur kontinuierlichen Wasserstofferzeugung zur Verfügung, dieses ist jedoch wegen der gleichzeitigen CO<sub>2</sub>-Erzeugung nicht umweltfreundlich. Mit anderen Worten gewinnt man einen umweltfreundlichen, energetisch nutzbaren Stoff unter Erzeugung eines umweltfeindlichen Begleitprodukts.

Diese Betrachtungen gelten im wesentlichen auch für die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomassen. Bei den bekannten Verfahren wird von wasserhaltiger Biomasse ausgegangen, die unter Einspeisung von Reaktionsenergie in einem Reformingverfahren, durch partielle Oxidation oder wiederum durch Pyrolyse in Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gespalten wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung anzugeben, die eine völlig umweltfreundliche Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst, indem von der bisher stets und selbstverständlich angewandten Praxis, die hohe Verbrennungsenergie des in den Kohlenwasserstoffen und Biomassen vorhandenen Kohlenstoffs zu nutzen, abgegangen wird und deren thermische Spaltung unter Luftausschluß ohne CO<sub>2</sub>-Erzeugung durchgeführt wird. Wie weiter unten im einzelnen ausgeführt, wird der zunächst in Bezug auf eine energietechnisch möglichst effektive Lösung bestehende Widerspruch dieser Maßnahme dadurch behoben, daß die zur thermischen Spaltung der Kohlenwasserstoffe bzw. Biomassen notwendige Energie durch eine auf die jeweiligen Umstände optimierte Energiezufuhr eingebracht wird. Diese umfaßt insbesondere kerntechnisch oder solartechnisch erzeugte Energie sowie die Verbrennungsenergie der vorzugsweise katalytischen oder katalytisch unterstützten Verbrennung eines Teils des erzeugten Wasserstoffs. Im übrigen kann hierzu jede Art CO<sub>2</sub>-frei oder CO<sub>2</sub>-neutral erzeugte Energie herangezogen werden. Dazu gehören u. a. elektrische Energie auch aus Wasser- und Windkraft und die bei der Verbrennung von Biomasse erzeugte Wärme. Auch Kombinationen dieser Maßnahmen sind möglich.

Wasserstoff, der eine besonders umweltfreundliche energetische Nutzung gestattet, wird somit unter Vermeidung der CO<sub>2</sub>-Problematik erzeugt. Die Wirtschaftlichkeit wird darüberhinaus dadurch angehoben, daß gleichzeitig CO<sub>2</sub>-frei Reinkohlenstoff gewonnen wird, der für nichtenergetische Nutzung zur Verfügung gestellt bzw. gespeichert oder deponiert wird.

Da die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe und Biomassen nicht mehr wie bisher durch teilweise Verbrennung eines Teils des Kohlenwasserstoffs in einer Flamme mit hoher Temperatur erfolgt, sondern durch gezielte Energiezufuhr von außen, besteht der Vorteil, daß die Temperatur der thermischen Spaltung in erheblichem Maße besser kontrollier- und regelbar ist.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt zudem darin, daß auch kohlenwasserstoffhaltige Substanzen wie Ölsande, Teersande und Ölschiefer, die höhere Kohlenwasserstoffe in unterschiedlicher Konzentration speichern, auf höchst effektive Weise genutzt werden können. In jüngster Zeit beginnt man, die Kohlenwasserstoffe als Schweröl in einem aufwendigen Verfahren aus diesen Substanzen zu gewinnen, indem man die ölhaltigen Sande durch einen Ofen (Kessel, Drehrohr usw.) schleust oder mit Wasserdampf behandelt, wodurch die Kohlenwasserstoffe flüssig abgetrennt wer-

den. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es in überraschender Weise möglich, die kohlenwasserstoffhaltigen Sande ohne weitere Maßnahmen unter Luftabschluß gleich auf eine Temperatur von 500°C bis 800°C zu erhitzen, wodurch die Spaltung der Kohlenwasserstoffe herbeigeführt wird. Der Wasserstoff wird gewonnen und steht zur energetischen Nutzung zur Verfügung. Der Kohlenstoff bleibt im Sand zurück und wird mit diesem entsorgt und hierzu z. B. einfach zur Lagerstätte zurückgebracht. Ähnlich könnte man auch wasserstoffreiche Kohle, Braunkohle oder ähnliche Substanzen zu Wasserstoff verarbeiten.

Somit gibt die Erfindung dem Fachmann nicht nur ein Verfahren zum Ersatz der auf Kohlenstoffverbrennung beruhenden Verfahren zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen an die Hand, sondern darüberhinaus die Möglichkeit, kohlenwasserstoffhaltige Stoffe auf weitaus vereinfachte Weise umweltfreundlich zu nutzen.

Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

Die Biomassen werden im erfindungsgemäßen Verfahren in trockener Form unter Luftausschluß erhitzt. Dabei wird lediglich das in der Biomasse enthaltene Kohlendioxid freigesetzt, wozu keine Reaktionsenergie notwendig ist, und der größere Teil als Kohlenstoff zurückbleibt. Bei Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  als Beispiel entstehen 5 Mol Wasserstoff sowie 3,5 Mol Kohlenstoff und nur 2,5 Mol Kohlendioxid gegenüber 6 Mol bei der üblichen Verbrennung. Falls sich dies als erforderlich erweist, kann man entstehendes Kohlenmonoxid durch einen Crackprozeß in Kohlenstoff und Kohlendioxid umwandeln. Insgesamt gewinnt man etwa 51% der Verbrennungsenergie der Biomasse als reine Wasserstoffenergie, die man mit viel höherem Wirkungsgrad als im Fall der Biomassenverbrennung nutzen kann. Die übliche Verbrennung von Biomassen ist zwar global gesehen  $CO_2$ -neutral; mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man jedoch der Atmosphäre sogar  $CO_2$  entziehen und als Kohlenstoff deponieren. Für die Bildung von  $C_6H_{10}O_5$  werden der Atmosphäre bei der Fotosynthese 6 Mol  $CO_2$  entzogen. Bei der erfindungsgemäßen Spaltung werden nur 2,5 Mol wieder freigesetzt.

Bei der thermischen Spaltung von Biomassen bzw. Kohlenwasserstoffen wird eine Temperatur von etwa 800°C benötigt. Um die Wärmeverluste zu verringern, wird in einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung die Temperatur gesenkt, indem ein fester Katalysator z. B. in Form von Eisenoxid verwendet wird. Bei stationärer Anwendung kann der Reaktor für die thermische Spaltung mit dem Katalysatormaterial ausgekleidet werden. Alternativ kann der Katalysator einem Kohlenwasserstoffgas auch in fein verteilter Form zugesetzt werden, wobei er nach der Spaltung zusammen mit dem Kohlenstoff abgeschieden wird.

Die Energiebilanz kann noch weiter verbessert werden, indem Wärmeaustauscher eingesetzt werden, die

z. B. über die Durchleitung des erzeugten heißen Wasserstoffs die eingeleiteten Kohlenwasserstoffe vor deren Weiterleitung in einen Reaktor zur thermischen Spaltung erwärmen.

5 Auch kann in vorteilhafter Weise ausgenutzt werden, daß die entstehenden Kohlenstoffteilchen zugleich als Absorber in einem Solarreceiver wirken können und so den Wirkungsgrad der Absorption der Solarstrahlen verbessern.

Ein vollständig autonomes stationäres System ist auch ohne Kern- und Solarenergie realisierbar, indem die katalytische Verbrennung eines Teils des entstehenden Wasserstoffs mit dem oben erwähnten Wärmeaustauschereffekt kombiniert wird.

10 Außer solchen stationären Vorrichtungen zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen unter Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenstoff ist insbesondere auch eine mobile Vorrichtung mit erheblichen Vorteilen gegenüber bekannten Systemen mit Wasserstoff als alternativen Energieträger realisierbar. Bei dieser Lösung werden die bisherigen Speicherungsprobleme für den Wasserstoff gelöst, indem statt des Wasserstoffs zunächst Kohlenwasserstoffe gespeichert werden. Diese Problematik wird zwar auch von Systemen gelöst, die synthetischen Kraftstoff wie beispielsweise Methanol speichern.

15 Dieser wird jedoch – wenn auch mit geringeren Emissionswerten als bei Benzin – in üblicher Weise unter  $CO_2$ -Bildung verbrannt.

20 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

25 Die Biomassen werden im erfindungsgemäßen Verfahren in trockener Form unter Luftausschluß erhitzt. Dabei wird lediglich das in der Biomasse enthaltene Kohlendioxid freigesetzt, wozu keine Reaktionsenergie notwendig ist, und der größere Teil als Kohlenstoff zurückbleibt. Bei Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  als Beispiel entstehen 5 Mol Wasserstoff sowie 3,5 Mol Kohlenstoff und nur 2,5 Mol Kohlendioxid gegenüber 6 Mol bei der üblichen Verbrennung. Falls sich dies als erforderlich erweist, kann man entstehendes Kohlenmonoxid durch einen Crackprozeß in Kohlenstoff und Kohlendioxid umwandeln. Insgesamt gewinnt man etwa 51% der Verbrennungsenergie der Biomasse als reine Wasserstoffenergie, die man mit viel höherem Wirkungsgrad als im Fall der Biomassenverbrennung nutzen kann. Die übliche Verbrennung von Biomassen ist zwar global gesehen  $CO_2$ -neutral; mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man jedoch der Atmosphäre sogar  $CO_2$  entziehen und als Kohlenstoff deponieren. Für die Bildung von  $C_6H_{10}O_5$  werden der Atmosphäre bei der Fotosynthese 6 Mol  $CO_2$  entzogen. Bei der erfindungsgemäßen Spaltung werden nur 2,5 Mol wieder freigesetzt.

30 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

35 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

40 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

45 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

50 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

55 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

60 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

65 Durch die Nichtverbrennung des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffen sind bei Methan 55,8%, bei Propan 46,8% und bei Hexan 43,8% der Verbrennungsenergie des Kohlenwasserstoffs gewinnbar. Dabei ist bereits berücksichtigt, daß für die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff eine auf die Verbrennungsenergie des Wasserstoffs bezogene Energie von 13,1% bei Methan 9,1% bei Propan und 8,4% bei Hexan verbraucht werden. Wenn diese Dissoziationsenergie z. B. durch Solarenergie oder Kernenergie oder Kombinationen hiervon aufgebracht wird, so erhöht sich beispielsweise bei Methan der gewinnbare Energieanteil auf 64,2%.

Trotz des Verzichts auf die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs weist das erfindungsgemäße Verfahren eine bessere Energiebilanz auf als Systeme mit Speicherung von flüssigem oder Druck-Wasserstoff. Zwar benötigt man für die Bereitstellung einer gleichen Wasserstoffmenge wie im Fall der direkten  $H_2$ -Speicherung z. B. bei Methan eine etwa 5- bis 6-fache Gewichtsmenge. Da jedoch die theoretisch minimale Verflüssigungsarbeit für Methan etwa zehnmal geringer als bei Wasserstoff ist, ergibt sich eine Energieeinsparung von mindestens 40%, wenn flüssiges Methan statt flüssigem Wasserstoff getankt wird.

Außerdem entschärft sich die Isolationsproblematik, da der Siedepunkt von  $CH_4$  bei 111,8 K, dagegen der von  $H_2$  bei 20,4 K liegt. Infolge der sechsfach höheren Dichte von flüssigem Methan gegenüber flüssigem

Wasserstoff ist das benötigte Speichervolumen etwa gleich. Ähnliche oder auch noch günstigere Betrachtungen (z. B. in Bezug auf den Siedepunkt) ergeben sich auch bei anderen Kohlenwasserstoffen wie Propan, Butan, Hexan oder noch höheren Kohlenwasserstoffen.

Vergleicht man die Speicherung von flüssigem Methan mit der Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden, so ergibt sich, selbst wenn Hochtemperaturhydride zum Einsatz kämen, eine beträchtliche Gewichtsreduktion.

Die katalytische und katalytisch unterstützte Verbrennung von Wasserstoff sind zudem emissionsarm. Diese Art der Wasserstoffverbrennung erreicht sehr hohe Wirkungsgrade, da das Temperaturniveau dieser Verbrennung weit unter dem der Flammenverbrennung liegt.

Durch die erfindungsgemäßen stationären und in besonderem Maße durch die mobile Lösung ist ein wichtiger Schritt in Richtung zukünftiger Wasserstoffenergiiewirtschaft getan, da der Umgang mit Wasserstofftechnologien und einer Wasserstoffinfrastruktur im großen Umfang gewährleistet oder realisierbar sind. Die erfindungsgemäß realisierbaren Systeme stellen somit eine Übergangsmöglichkeit von der Kohlenwasserstoff- zur Wasserstoffwirtschaft dar, wobei insbesondere in stationären Vorrichtungen auch kohlenwasserstoffhaltige Stoffe und alternativ Biomassen nutzbar sind.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 ein erstes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Hochtemperaturkernreaktor,

Fig. 3 ein zweites Ausführungsbeispiel mit Solarenergiezufuhr,

Fig. 4 ein drittes, modifiziertes Ausführungsbeispiel mit Solarenergiezufuhr,

Fig. 5 ein viertes Ausführungsbeispiel für eine stationäre autonome erfindungsgemäße Vorrichtung und

Fig. 6 ein fünftes Ausführungsbeispiel in Form einer mobilen Vorrichtung.

In Fig. 1 wird einem Reaktorvolumen 1 mit einem entsprechenden Gehäuse je nach zugeführtem Kohlenwasserstoff KW Wärme von etwa 600°C bis 1000°C zugeführt und damit die zur thermischen Spaltung des KW's unter Luftausschluß erforderliche Energie aufgebracht. Der Kohlenwasserstoff wird entweder über eine Gasleitung oder aus einem Flüssigspeicher zugeführt. Der entstehende Wasserstoff wird für eine energetische Nutzung aus dem Reaktorvolumen 1 entnommen, wohingegen der Kohlenstoff zur nicht energetischen Verwendung abgeführt und gegebenenfalls gespeichert oder deponiert wird.

Diese prinzipielle Vorrichtung sowie auch die anhand der Fig. 2 bis 5 erläuterten Vorrichtungen bzw. Verfahren sind darüberhinaus in gleicher Weise auf Biomassen und die oben erwähnten kohlenstoffhaltigen Stoffe anwendbar, die in das Reaktorvolumen eingeleitet oder eingebracht und dort unter Luftausschluß thermisch gespalten werden. Je nach Ausgangsstoff und Kohlenwasserstoffart sind die Spalttemperaturen entsprechend anzupassen. Insbesondere können sich hierbei auch andere Temperaturbereiche als der oben angegebene ergeben.

In Fig. 2 besteht die Einrichtung zum Zuführen der Wärme aus einem Hochtemperaturkernreaktor 2, aus dem einem Wärmeaustauscher 3 z. B. Helium zugeführt wird, der das Reaktorvolumen 2 umgibt. Auf diese Weise sind Wasserstoff und Kohlenstoff ohne CO<sub>2</sub>-Erzeu-

gung aus Kohlenwasserstoff herstellbar.

In bezüglich der Sonneneinstrahlung begünstigten Ländern ist die in Fig. 3 gezeigte Vorrichtung von Vorteil, in der der Kernreaktor 2 durch einen Solarturmreceiver 4 ersetzt ist, aus dem dem Wärmeaustauscher 3 Argon, Helium oder Luft zugeführt werden. Solarturmanlagen, mit denen die erforderlichen Temperaturen erzielbar sind, kann der Fachmann z. B. aus dem Artikel "Solarthermische Hochtemperatur-Wärmenutzung" von P. Wehowsky, Seite 65 bis 77, DFGWT, 10.5.88, entnehmen. Im übrigen sind Vorrichtungen denkbar, die eine Kombination der Fig. 2 und 3 darstellen.

In Fig. 4 ist eine Vorrichtung dargestellt, in der der KW-Spaltreaktor 1' in einen Solarreceiver integriert ist. Solarreceiver, die Raum zur Aufnahme eines Spaltreaktorvolumens bereitstellen, sind auf unterschiedlichste Weise realisierbar. Aus dem VDI Bericht Nr. 704, 1988, Seite 227 bis 253, sind grundlegende Receiverkonzepte entnehmbar, die dies zulassen.

Der durch die solarenergetisch hervorgerufene Spaltung erzeugte Wasserstoff und Kohlenstoff werden einem Kohlenstoffabscheider 5 zugeleitet, aus dem einerseits Kohlenstoff und andererseits etwa 800°C heißer Wasserstoff entnommen werden, der einem Wärmeaustauscher 6 zugeführt wird. Dort wird der ebenfalls zugeführte Kohlenwasserstoff von etwa 30° auf etwa 600° vorerwärm, bevor er dem kombinierten Spalt/Solarreaktor 1' zugeleitet wird. Aus dem Wärmeaustauscher 3 wird abgekühlter Wasserstoff entnommen.

Die Vorteile dieser Vorrichtung liegen zum einen darin, daß die Energiebilanz durch die Vorerwärmung des Kohlenwasserstoffs verbessert ist. Andererseits können die innerhalb des Solarreceivers erzeugten Kohlenstoffteilchen als Absorber für die Solarstrahlung wirken und so den Wirkungsgrad erhöhen.

Die Fig. 5 zeigt eine stationäre Vorrichtung, die (z. B. ohne Kern- oder Solarenergie) völlig autonom arbeitet. Das Reaktorvolumen 1 umfaßt einen Mantelraum 7, in dem durch dort vorgesehene katalytische Beschichtung von Wänden oder anderen Teilen eine katalytische oder katalytisch unterstützte Verbrennung von einem etwa 10 bis 20 prozentigen Anteil des bei der KW-bzw. Biomassenspaltung erzeugten Wasserstoffs stattfindet. Hierzu wird dem Mantelraum über eine oder mehrere Zuleitungen oder auch einfach Außenwandöffnungen Luft zugeführt. Aus dem Mantelraum 7 werden H<sub>2</sub>O und Restluft abgeführt. Der Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methan, wird wiederum einem Wärmeaustauscher 6 zugeführt, dem darüberhinaus der übrige heiße Wasserstoff zugeleitet wird. Der vorerwärmte Kohlenwasserstoff wird über einen entsprechenden Zuleitung dem Reaktorvolumen 1 zugeführt, das im Fall von Methan auf etwa 800°C gebracht wird. Kohlenstoff und Wasserstoff werden wiederum in einen Abscheider 5 geleitet. Um die Anfachung der Vorrichtung zu vereinfachen, kann zusätzlich ein Wasserstoffspeicher vorgesehen werden, über den zur Initiierung der katalytischen Verbrennung im Mantelraum 7 in einer Anfangsphase Wasserstoff eingespeist wird. Eine Initiierung kann auch (unter Aufgabe der völligen Autonomie) unter kurzzeitiger Zufuhr anderer Hilfsenergien erfolgen.

Eine weitere Steigerung der Energiebilanz ist möglich, indem die Spalttemperatur durch den Einsatz von Katalysatoren zur thermischen Spaltung gesenkt wird. Hierzu wird entweder das Katalysatormaterial in Form einer Auskleidung oder drahtförmigen Gebilden im Reaktorvolumen 1 bzw. 1' vorgesehen oder kann alternativ bei Kohlenwasserstoffgasen diesen zugesetzt werden,

wobei es in vorteilhafter Weise mit dem entstehenden Kohlenstoff abscheidbar ist.

Sämtliche der obigen stationären Vorrichtungen können auch dazu verwendet werden, die bisherigen mit Kohlenwasserstoffverbrennung arbeitenden Kohlenstoff- bzw. Rußzeuger zu ersetzen und sind nicht nur als Erzeuger für energetisch genutztem Wasserstoff in Verbindung mit Kohlenstofferzeugung einsetzbar.

Die mobile Vorrichtung der Fig. 6 umfaßt wiederum ein Spaltvolumen 1, das im dargestellten Fall einen Ringraum 7' zur katalytischen Verbrennung eines Teils des Wasserstoffes aufweist. Prinzipiell arbeitet dieser Teil genau wie bei der stationären Lösung. Ferner ist ein Tank 8 für flüssigen Kohlenwasserstoff vorgesehen, der über eine Leitung mit dem Reaktorvolumen 1 in Verbindung steht. Der entstehende Kohlenstoff wird einem Speicher 10 zugeführt. Der entstehende Wasserstoff wird zum überwiegenden Teil (etwa 80% bis 90%) einem Motor bzw. einer Brennstoffzelle 11 zugeleitet.

Um die Spaltreaktion, die wiederum durch Spaltkatalysatoren unterstützt werden kann, zu starten, wird aus einem Starter 9, in dem Wasserstoff gespeichert ist, Wasserstoff in den Verbrennungsraum 7' geleitet und dort vorzugsweise katalytisch verbrannt. Die dabei entstehende Wärme löst die Spaltung der vom KW-Tank 8 in das Reaktorvolumen 1 strömenden Kohlenwasserstoffe aus. Alternativ kann hierzu z. B. auch die Batterie ausgenutzt werden. Sobald die Produktion von Wasserstoff aus der Spaltung eingesetzt hat, wird die Wasserstoffentnahme aus dem Starter 9 abgebrochen. Die zur weiteren Produktion von Wasserstoff benötigte Wärme wird nun durch die vorzugsweise katalytische oder auch katalytisch unterstützte Verbrennung des abgezweigten Anteils des durch die thermische Spaltung erzeugten Wasserstoffs aufgebracht. Dem Motor bzw. der Brennstoffzelle 11 wird dann kontinuierlich der überwiegende Teil des Wasserstoffs zugeführt.

Der ebenfalls erzeugte Kohlenstoff, der im Speicher gesammelt wird, kann von Zeit zu Zeit durch Austausch einer Speicherpatrone beim Tanken von Kohlenwasserstoff zur organisierten Weiterverwendung entfernt werden. Obwohl zur Zeit keine wirklich brauchbaren solar-technischen Anlagen für den mobilen Einsatz vorhanden sind, ist es jedoch für die Zukunft nicht auszuschließen, daß auch die mobile Vorrichtung hiermit ausgerüstet bzw. kombiniert wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Biomassen unter Erzeugung von Wasserstoff bei deren thermischer Spaltung, in welchem die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe und trockenen Biomassen unter Luftauschluß durchgeführt wird und die zur Spaltung erforderliche Energie wahlweise durch eine der folgenden Verfahrensmaßnahmen oder Kombinationen hiervon erfolgt:

- a. Verbrennung eines Teils des bei der Spaltung entstehenden Wasserstoffs,
- b. Energiezufuhr aus einem Hochtemperaturkernreaktor,
- c. Zufuhr solartechnisch erzeugter Energie,
- d. Zufuhr von CO<sub>2</sub>-neutral erzeugter Biomassenenergie,
- e. Zufuhr von CO<sub>2</sub>-frei erzeugter elektrischer Energie,

und in welchem der entstehende bzw. übrige Was-

serstoff insbesondere energetisch genutzt wird und der entstehende Kohlenstoff für eine nichtenergetische Nutzung bereitgestellt oder gespeichert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil des Wasserstoffs katalytisch oder katalytisch unterstützt verbrannt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Spaltung entstehende Wasserstoff bzw. der übrige Teil hiervon einem Wärmeaustauscher zugeführt werden, dem auch der Kohlenwasserstoff bzw. die Biomasse zur Erwärmung vor der Spaltung zugeführt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoff abgeschieden wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung der Verfahrensmaßnahme a für einen mobilen Einsatz zu spaltender Kohlenwasserstoff aus einem Flüssigstank entnommen wird und die Spaltung unter anfänglicher Energiezufuhr, vorzugsweise unter Verbrennung gespeicherten Wasserstoffs oder Zufuhr elektrischer Energie initiiert wird und daß der übrige, nicht für die Verbrennung abgezweigte Wasserstoff aus der Spaltung einem Motor bzw. einer Brennstoffzelle zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe in Form von kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen wie Ölsanden, Teersanden und Ölschiefern vorliegen, die wie die Biomassen gemäß den Verfahrensmaßnahmen a, b und/oder c unter Luftausschluß gespalten werden, wobei der entstehende Kohlenstoff im Sand bzw. Schiefer zurückbleibt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der thermischen Spaltung unter Einsatz von Spaltkatalysatoren herabgesetzt wird, die im Spaltreaktorvolumen vorgesehen sind oder die alternativ den Kohlenwasserstoffen oder Biomassen zugesetzt werden.

8. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch ein Reaktorvolumen (1), dem die Kohlenwasserstoffe bzw. Biomassen zur thermischen Spaltung zugeführt werden, und eine diesem Volumen (1) Wärmeenergie für die Spaltung zuführende Einrichtung (2; 4; 7) sowie eine Wasserstoffleitung zur Entnahme des bei der Spaltung erzeugten Wasserstoffs und eine Ableitungseinrichtung für den entstandenen Kohlenstoff.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeenergie zuführende Einrichtung ein Hochtemperaturkernreaktor (2) ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeenergie zuführende Einrichtung ein Solarturmreceiver (4) ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme erzeugende Einrichtung (2; 4) über eine Gasleitung mit einem das Reaktorvolumen (1) zur thermischen Spaltung umgebenden Wärmeaustauscher (3) verbunden ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktorvolumen (1) für die thermische Spaltung innerhalb eines Solarreceivers vorgesehen ist, so daß die entstehenden Kohlenstoffteilchen als Absorber für die Solarstrahlung wirken können.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktorvolumen (1') mit einem Wärmeaustauscher (6) verbunden ist und über diesen vorerwärmte Kohlenwasserstoffe bzw. Biomassen empfängt, wobei der Wärmeaustauscher 5 ne mit dem Reaktorvolumen (1') verbundene Wasserstoffleitung, über die ihm bei der Spaltung erzeugter heißer Wasserstoff zugeleitet wird, eine Kohlenwasserstoff- bzw. Biomassenzuleitung und eine Ableitung für den abgekühlten Wasserstoff 10 aufweist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit dem Reaktorvolumen (1; 1') verbundener Kohlenstoffabscheider (5) vorgesehen ist. 15

15. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme erzeugende Einrichtung eine das Reaktorvolumen (1) umgebende Verbrennungssektion (7; 7') ist, der ein Teil des bei der Spaltung entstehenden Wasserstoffs zur Ver- 20 brennung zugeführt wird.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungssektion (7; 7') Katalysatormaterialien zur katalytischen Wasser- 25 stoffverbrennung enthält.

17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung stationär ist und einen dem Reaktorvolumen (1) vorgeschalteten Wärmeaustauscher (6) aufweist, dem der nicht für die katalytische Verbrennung benötigte heiße 30 Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe bzw. Biomassen zugeleitet werden.

18. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung mobil ist, einen Tank (8) für flüssige Kohlenwasserstoffe, der 35 mit dem Reaktorvolumen (1) über eine Zuleitung verbunden ist, einen an die Verbrennungssektion (7') angeschlossenen Wasserstoffspeicher (9), aus dem der Sektion beim Starten der Spaltung Wasserstoff zugeführt wird, und einen mit dem Reaktorvolumen (1) verbundenen Speicher (10) für den 40 erzeugten Kohlenstoff aufweist, und daß das Reaktorvolumen (1') über eine Wasserstoffleitung mit einem Motor bzw. einer Brennstoffzelle (11) verbunden ist. 45

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktorvolumen (1; 1') ein Katalysatormaterial für die thermische Spaltung vorgesehen ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Speicher (10) in Form eines schnell und leicht auswechselbaren Behältnisses ausgebildet ist. 50

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

**— Leerseite —**

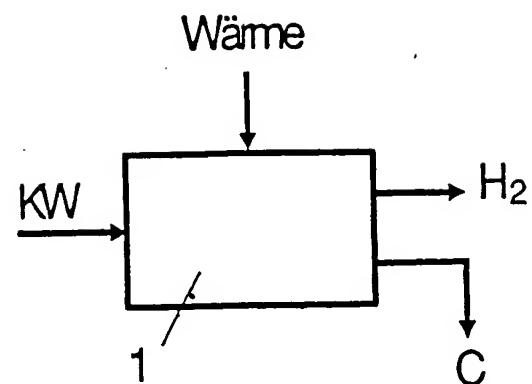


Fig. 1

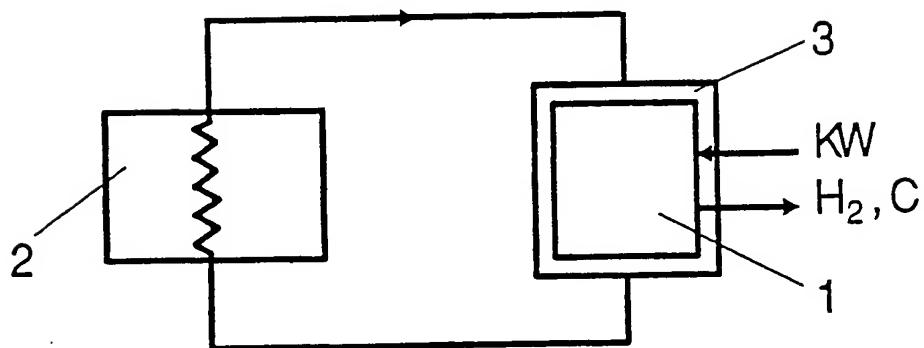


Fig. 2

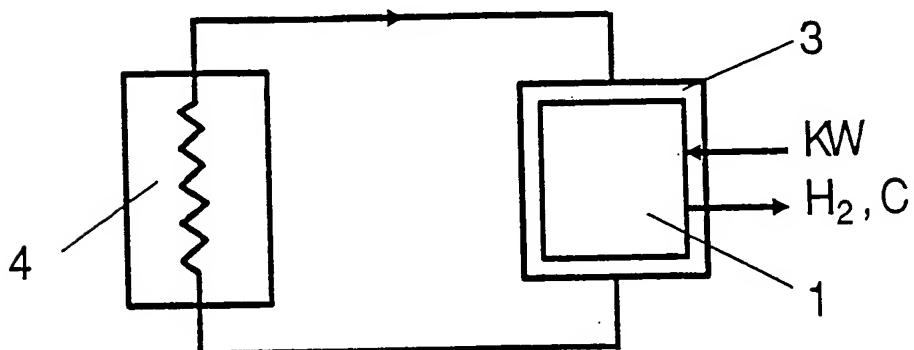


Fig. 3

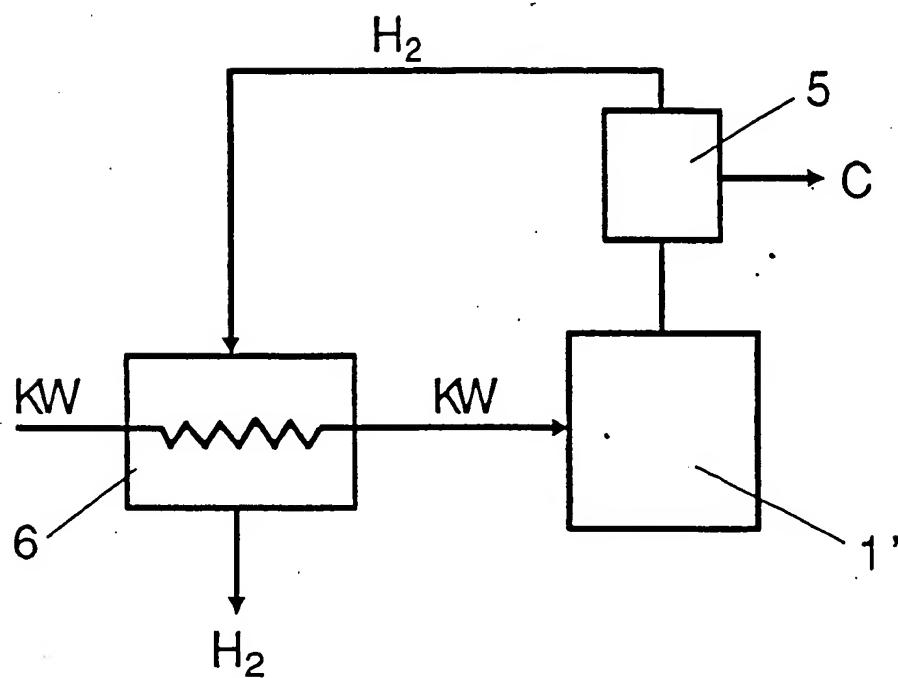


Fig. 4

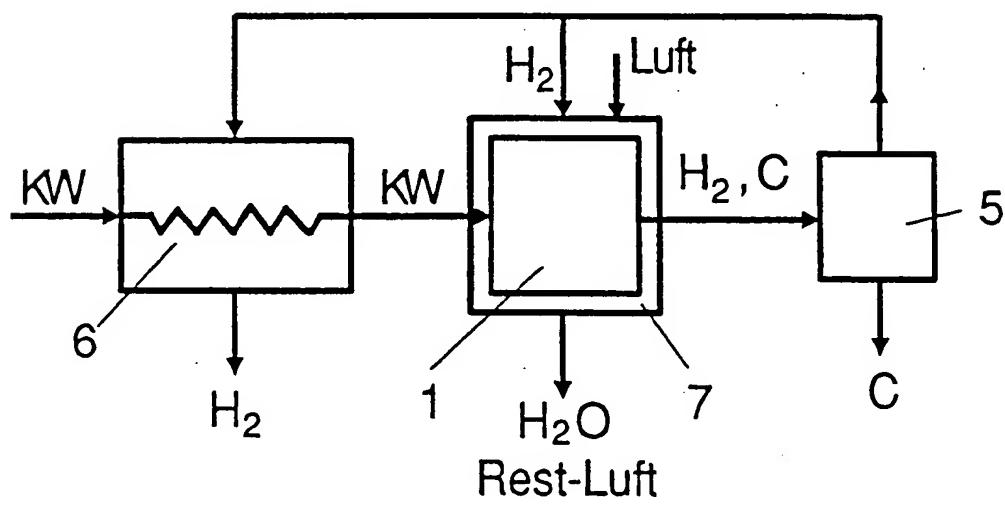


Fig. 5

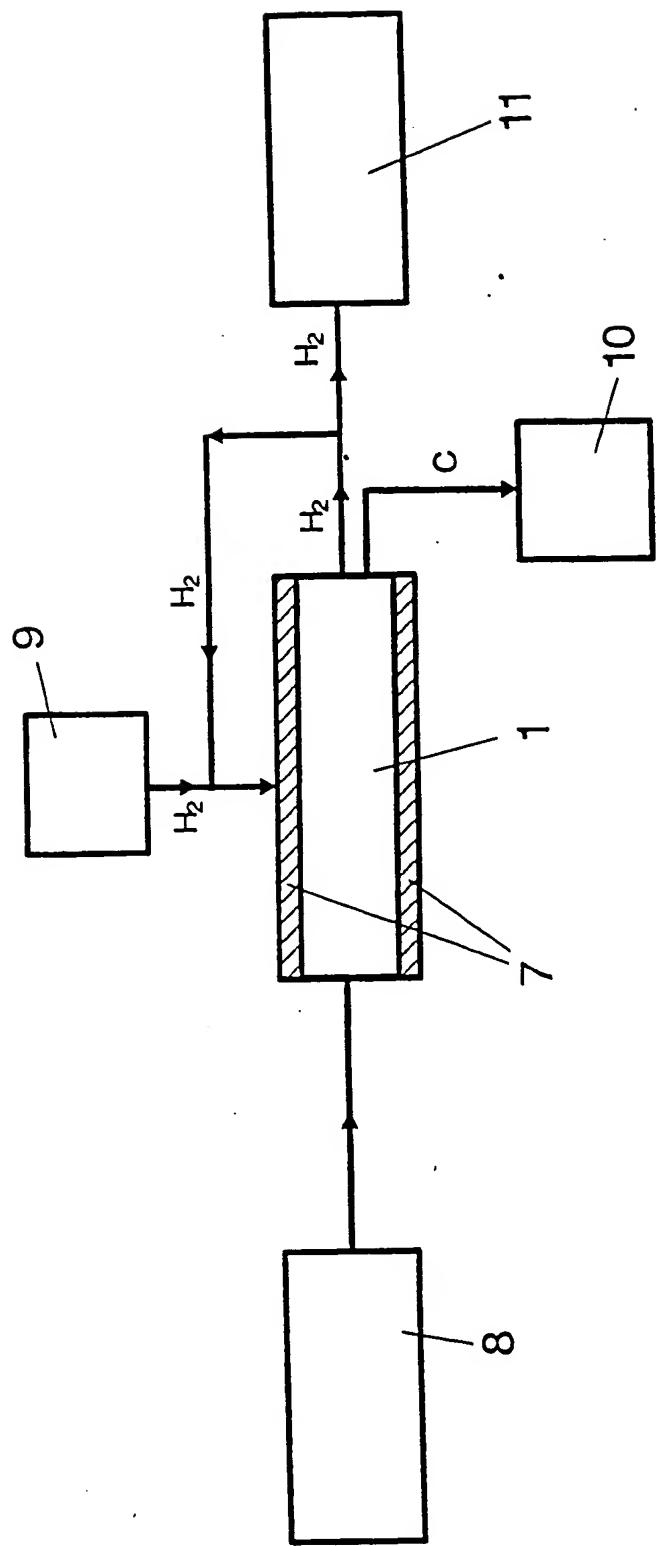


Fig. 6